

7.4

4

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

PCT/JP99/04694

30.09.99

REC'D 22 NOV 1999	
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。  
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1998年12月10日

出願番号  
Application Number:

平成10年特許願第351188号

出願人  
Applicant(s):

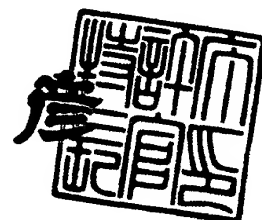
日立化成工業株式会社  
株式会社日立製作所

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年11月 5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特平11-3075865

【書類名】 特許願

【整理番号】 10301430

【提出日】 平成10年12月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09C 1/68  
C01F 17/00  
H01L 21/304

【発明の名称】 金属用研磨液及び研磨方法

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社 筑波  
開発研究所内

【氏名】 内田 剛

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目1-3番1号 日立化成工業株式  
会社 山崎工場内

【氏名】 松沢 純

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社 筑波  
開発研究所内

【氏名】 星野 鉄哉

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社 筑波  
開発研究所内

【氏名】 寺崎 裕樹

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社 筑波  
開発研究所内

【氏名】 上方 康雄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所 中央研究所内

【氏名】 本間 喜夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所 中央研究所内

【氏名】 近藤 誠一

【特許出願人】

【識別番号】 000004455

【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000005108

【氏名又は名称】 株式会社日立製作所

【代理人】

【識別番号】 100071559

【弁理士】

【氏名又は名称】 若林 邦彦

【電話番号】 03-5381-2409

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成10年特許願第245616号

【出願日】 平成10年 8月31日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010043

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属用研磨液及び研磨方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、第 1 の保護膜形成剤、第 1 の保護膜形成剤とは異なる第 2 の保護層形成剤及び水を含む金属用研磨液。

【請求項 2】 金属の酸化剤が、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 記載の金属用研磨液。

【請求項 3】 酸化金属溶解剤が、有機酸、有機酸のアンモニウム塩及び硫酸から選んだ少なくとも 1 種である請求項 1 又は 2 記載の金属用研磨液。

【請求項 4】 研磨される金属膜が、銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物から選ばれた少なくとも 1 種を含む請求項 1～3 各項記載の金属用研磨液。

【請求項 5】 保護膜形成剤の内の第 2 の保護膜形成剤を含ませずに  $10\text{ nm/min}$  以下のエッチング速度に抑制する効果を発現するに必要な第 1 の保護膜形成剤の添加濃度に対し、第 2 の保護膜形成剤を添加することによって当該濃度よりも低濃度の第 1 の保護膜形成剤を含むさせて  $10\text{ nm/min}$  以下のエッチング速度に抑制する効果を発現可能にする請求項 1～4 各項記載の金属用研磨液。

【請求項 6】 実質的に砥粒を含まない状態にして請求項 1～5 各項記載の金属用研磨液を用いて銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物から選ばれた少なくとも 1 種の金属層を含む積層膜から、金属層を研磨する工程によって少なくとも金属層の一部を除去する研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、特に半導体デバイスの配線工程における金属用研磨液及び研磨方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体集積回路（以下LSIと記す）の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨（以下CMPと記す）法もその一つであり、LSI製造工程、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形成において頻繁に利用される技術である。この技術は、例えば米国特許第4944836号に開示されている。

【0003】

また、最近ではLSIを高性能化するために、配線材料として銅合金の利用が試みられている。しかし、銅合金は従来のアルミニウム合金配線の形成で頻繁に用いられたドライエッチング法による微細加工が困難である。そこで、あらかじめ溝を形成してある絶縁膜上に銅合金薄膜を堆積して埋め込み、溝部以外の銅合金薄膜をCMPにより除去して埋め込み配線を形成する、いわゆるダマシン法が主に採用されている。この技術は、例えば特開平2-278822号に開示されている。

【0004】

金属のCMPの一般的な方法は、円形の研磨定盤（プラテン）上に研磨パッドを貼り付け、研磨パッド表面を金属用研磨液で浸し、基体の金属膜を形成した面を押し付けて、その裏面から所定の圧力（以下研磨圧力と記す）を加えた状態で研磨定盤を回し、研磨液と金属膜の凸部との機械的摩擦によって凸部の金属膜を除去するものである。

【0005】

CMPに用いられる金属用研磨液は、一般には酸化剤及び固体砥粒からなり、必要に応じてさらに酸化金属溶解剤、保護膜形成剤が添加される。まず酸化によって金属膜表面を酸化し、その酸化層を固体砥粒によって削り取るのが基本的なメカニズムと考えられている。凹部の金属表面の酸化層は研磨パッドにあまり触れず、固体砥粒による削り取りの効果が及ばないので、CMPの進行とともに凸部の金属層が除去されて基体表面は平坦化される。この詳細についてはジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサエティ誌の第138巻11号（1991

年発行) の 3460~3464 頁に開示されている。

【0006】

固体砥粒によって削り取られた金属酸化物の粒を研磨液に溶解させてしまうと固体砥粒による削り取りの効果が増すためであるためと解釈できる。但し、凹部の金属膜表面の酸化層も溶解（以下エッチングと記す）されて金属膜表面が露出すると、酸化剤によって金属膜表面がさらに酸化され、これが繰り返されると凹部の金属膜のエッチングが進行してしまい、平坦化効果が損なわれることが懸念される。これを防ぐためにさらに保護膜形成剤が添加される。酸化金属溶解剤と保護膜形成剤の効果のバランスを取ることが重要であり、凹部の金属膜表面の酸化層はあまりエッチングされず、削り取られた酸化層の粒が効率良く溶解されCMPによる研磨速度が大きいことが望ましい。

【0007】

この様に酸化金属溶解剤と保護膜形成剤を添加して化学反応の効果を加えることにより、CMP速度（CMPによる研磨速度）が向上すると共に、CMPされる金属層表面の損傷（ダメージ）も低減される効果が得られる。

【0008】

しかしながら、従来の固体砥粒を含む金属用研磨液を用いてCMPによる埋め込み配線形成を行う場合には、（１）埋め込まれた金属配線の表面中央部分が等方的に腐食されて皿の様に窪む現象（以下ディッシングと記す）の発生、（２）固体砥粒に由来する研磨傷（スクラッチ）の発生、（３）研磨後の基体表面に残留する固体砥粒を除去するための洗浄プロセスが複雑であること、（４）固体砥粒そのものの原価や廃液処理に起因するコストアップ、等の問題が生じる。

【0009】

ディッシングや研磨中の銅合金の腐食を抑制し、信頼性の高いLSI配線を形成するために、グリシン等のアミノ酢酸又はアミド硫酸からなる酸化金属溶解剤及びBTA（ベンゾトリアゾール）を含有する金属用研磨液を用いる方法が提唱されている。この技術は例えば特開平8-83780号に記載されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、BTAの保護膜形成効果は非常に高いため、エッチング速度のみならず研磨速度をも顕著に低下させてしまう。従って、エッチング速度を十分に低下させ、且つCMP速度を低下させないような保護膜形成剤を金属用研磨液に用いることが望まれていた。

本発明は、エッチング速度を十分に低下させ、高いCMP速度を維持し信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属研磨液を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明の金属研磨液は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、第1の保護膜形成剤、第1の保護膜形成剤とは異なる第2の保護膜形成剤及び水を含有する。

保護膜形成剤は金属表面に保護膜を形成するもので、第1の保護膜形成剤としては、アンモニア、アルキルアミン、アミノ酸、イミン、アゾール等の含窒素化合物及びその塩、及びメルカプタプタン、グルコース及びセルロースから選ばれた少なくとも一種が好ましい。

第2の保護膜形成剤としては、アルコール、フェノール、エステル、エーテル、多糖類、アミノ酸塩、ポリカルボン酸及びその塩、ビニル系ポリマ、スルホン酸及びその塩、芳香族アミン、アミド、アゾ化合物並びにモリブデン化合物から選ばれた少なくとも一種が好ましい。

酸化剤としては、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水から選ばれた少なくとも一種が好ましい。

酸化金属溶解剤としては、有機酸、そのアンモニウム塩及び硫酸から選ばれた少なくとも一種が好ましい。

本発明では、保護膜形成剤の内の第2の保護膜形成剤を含ませずに10nm/min以下のエッチング速度に抑制する効果を発現するに必要な第1の保護膜形成剤の添加濃度に対し、第2の保護膜形成剤を添加することによって前記濃度よりも低濃度の第1の保護膜形成剤を含有させて10nm/min以下のエッチン

グ速度に抑制する効果を発現可能にした金属用研磨液が提供される。

本発明の研磨方法は、上記の金属用研磨液を用いて銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物から選ばれた少なくとも1種の金属層を含む積層膜からなる金属膜を研磨する工程によって少なくとも金属膜の一部を除去する研磨方法である。

#### 【0012】

本発明では性質の異なる第1及び第2の保護膜形成剤を組み合わせることにより、CMP速度は維持しつつ、エッチング速度を十分に低下させた研磨液とそれを用いた研磨方法を提供する。第1の保護膜形成剤は銅とキレート錯体を生じやすいもの、例えばエチレンジアミンテトラ酢酸、ベンゾトリアゾール等を用いる。これらの金属表面保護膜形成効果は極めて強く、例えば金属用研磨液中に0.5重量%以上を含ませると銅合金膜はエッチングはおろかCMPすらされなくなる。

#### 【0013】

これに対して本発明者らは、第1の保護膜形成剤とは異なる第2の金属表面保護膜形成剤を併用することにより、第1の保護膜形成剤の添加濃度が低くとも十分に低いエッチング速度に抑制できることを見出した。しかもこの様な研磨液を用いた場合は、エッチング速度は低下してもCMP速度はあまり低下しないという好ましい特性が得られることが分かった。加えて第1の保護膜形成剤と第2の金属表面保護膜形成剤とを併用することにより、研磨液に固体砥粒を含ませなくとも実用的なCMP速度での研磨が可能になることを見出した。これは従来の固体砥粒の摩擦による削り取りの効果に対して研磨パッドの摩擦による削り取りが発現されたためと考えられる。

#### 【0014】

抑制すべきエッチング速度の値としては10nm/min以下に抑制できれば好ましい平坦化効果が得られることが分かった。CMP速度の低下が許容できる範囲であればエッチング速度はさらに低い方が望ましく、5nm/min以下に抑制できれば例えば50%程度の過剰CMP（金属膜をCMP除去するに必要な時間の1.5倍のCMPを行うこと）を行ってもディッシングは問題とならない程度に留まる。さらにエッチング速度を1nm/min以下に抑制できれば、1



00%以上の過剰CMPを行ってもディッシングは問題とならない。

エッチング速度は、研磨液中に被研磨基板（表面に凹部を有する基体上に金属膜を形成・充填した基板）を浸し、室温で100rpmで攪拌したときの、金属膜のエッチング速度であり、金属膜厚差を電気抵抗値から換算して求める。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明においては、表面に凹部を有する基体上に銅、銅合金（銅／クロム等）を含む金属膜を形成・充填する。この基体を本発明による研磨液を用いてCMPすると、基体の凸部の金属膜が選択的にCMPされて、凹部に金属膜が残されて所望の導体パターンが得られる。本発明の研磨液では、実質的に固体砥粒を含まなくとも良く、固体砥粒よりもはるかに機械的に柔らかい研磨パッドとの摩擦によってCMPが進むために研磨傷は劇的に低減される。

本発明の金属用研磨液は、酸化剤、酸化金属溶解剤、第1の保護膜形成剤、第2の保護膜形成剤及び水を必須成分とする。固体砥粒は実質的に含まれなくとも良いが、使用することもできる。

【0016】

金属の酸化剤としては、過酸化水素（ $H_2O_2$ ）、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、オゾン水等が挙げられ、その中でも過酸化水素が特に好ましい。基体が集積回路用素子を含むシリコン基板である場合、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物などによる汚染は望ましくないので、不揮発成分を含まない酸化剤が望ましい。但し、オゾン水は組成の時間変化が激しいので過酸化水素が最も適している。但し、適用対象の基体が半導体素子を含まないガラス基板などである場合は不揮発成分を含む酸化剤であっても差し支えない。

【0017】

酸化金属溶解剤は、水溶性のものが望ましい。以下の群から選ばれたものの水溶液が適している。ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マ

ロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等、及びそれらの有機酸のアンモニウム塩等の塩、硫酸、硝酸、アンモニア、アンモニウム塩類、例えば過硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム等、クロム酸等又はそれらの混合物等が挙げられる。これらの中ではギ酸、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸が銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物から選ばれた少なくとも1種の金属層を含む積層膜に対して好適である。これらは後述の第1及び第2の保護膜形成剤とのバランスが得やすい点で好ましい。特に、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸については実用的なCMP速度を維持しつつ、エッチング速度を効果的に抑制できるという点で好ましい。

【0018】

第1の保護膜形成剤は、以下の群から選ばれたものが好適である。アンモニア、ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、プロピレンジアミン、エチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム及びキトサン等のアンモニア及びアルキルアミン；グリシン、L-アラニン、β-アラニン、L-2-アミノ酪酸、L-ノルバリン、L-バリン、L-ロイシン、L-ノルロイシン、L-イソロイシン、L-アロイソロイシン、L-フェニルアラニン、L-プロリン、サルコシン、L-オルニチン、L-リシン、タウリン、L-セリン、L-トレオニン、L-アロトレオニン、L-ホモセリン、L-チロシン、3,5-ジヨード-L-チロシン、β-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン、L-チロキシン、4-ヒドロキシー-L-プロリン、L-システイン、L-メチオニン、L-エチオニン、L-ランチオニン、L-シスタチオニン、L-シスチン、L-システイン酸、L-アスパラギン酸、L-グルタミン酸、S-(カルボキシメチル)-L-システイン、4-アミノ酪酸、L-アスパラギン、L-グルタミン、アザセリン、L-アルギニン、L-カナバニン、L-シトルリン、δ-ヒドロキシー-L-リシン、クレアチン、L-キヌレニン、L-ヒスチジン、1-メチル-L-ヒスチジン、3-メチル-L-ヒスチジン、エルゴチオネイン、L-トリプトファン、アクチノマイシンC1、アパミン、アンギオテンシンI、アンギオテンシンII及びアンチパイン等のアミノ酸

；ジチゾン、クプロイン（2，2'-ビキノリン）、ネオクプロイン（2，9-ジメチル-1，10-フェナントロリン）、バソクプロイン（2，9-ジメチル-4，7-ジフェニル-1，10-フェナントロリン）及びキュペラゾン（ビスシクロヘキサノンオキサリルヒドラゾン）等のイミン；ベンズイミダゾール-2-チオール、トリアジンジチオール、トリアジントリチオール、2-[2-(ベンゾチアゾリル)チオプロピオン酸、2-[2-(ベンゾチアゾリル)チオブチル酸、2-メルカプトベンゾチアゾール)、1，2，3-トリアゾール、1，2，4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1，2，4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、2，3-ジカルボキシプロピルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル（-1H-）ベンゾトリアゾール、4-カルボキシル（-1H-）ベンゾトリアゾールメチルエステル、4-カルボキシル（-1H-）ベンゾトリアゾールブチルエステル、4-カルボキシル（-1H-）ベンゾトリアゾールオクチルエステル、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、[1，2，3-ベンゾトリアゾリル-1-メチル][1，2，4-トリアゾリル-1-メチル][2-エチルヘキシル]アミン、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾール、ビス[(1-ベンゾトリアゾリル)メチル]ホスホン酸等のアゾール。ノニルメルカプタン及びドデシルメルカプタン等のメルカプタン；並びにグルコース、セルロース等が挙げられる。その中でもキトサン、エチレンジアミンテトラ酢酸、L-トリプトファン、キュペラゾン、トリアジンジチオール、ベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル（-1H-）ベンゾトリアゾールブチルエステル、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾールが高いCMP速度と低いエッチング速度を両立する上で好ましい。

【0019】

第2の保護膜形成剤としては、以下の群から選ばれたものが好適である。1-プロパノール、2-プロパノール、2-プロピン-1-オール、アリルアルコール、エチレンジアノヒドリン、1-ブタノール、2-ブタノール、(S)-(+) -2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、T-ブチルアルコール、

パーフルオロ-*T*-ブチルアルコール、クロチルアルコール、1-ペンタノール、2, 2-ジメチル-1-プロパノール、2-メチル-2-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、*S*-アミルアルコール、1-ヘキサノール、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、4-メチル-2-ペンタノール、シクロヘキサノール、*DL*-3-ヘキシルアルコール、1-ヘプタノール、2-エチルヘキシルアルコール、(*S*)-(+) -2-オクタノール、1-オクタノール、*DL*-3-オクチルアルコール、2-ヒドロキシベンジルアルコール、2-ニトロベンジルアルコール、3, 5-ジヒドロキシベンジルアルコール、3, 5-ジニトロベンジルアルコール、3-フルオロベンジルアルコール、3-ヒドロキシベンジルアルコール、4-フルオロベンジルアルコール、4-ヒドロキシベンジルアルコール、ベンジルアルコール、*m*-(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、*m*-アミノベンジルアルコール、*m*-ニトロベンジルアルコール、*o*-アミノベンジルアルコール、*o*-ヒドロキシベンジルアルコール、*p*-ヒドロキシベンジルアルコール、*p*-ニトロベンジルアルコール、2-(*p*-フルオロフェニル)エタノール、2-アミノフェネチルアルコール、2-メトキシベンジルアルコール、2-メチル-3-ニトロベンジルアルコール、2-メチルベンジルアルコール、2-ニトロフェネチルアルコール、2-フェニルエタノール、3, 4-ジメチルベンジルアルコール、3-メチル-2-ニトロベンジルアルコール、3-メチル-4-ニトロベンジルアルコール、3-メチルベンジルアルコール、4-フルオロフェネチルアルコール、4-ヒドロキシ-3-メトキシベンジルアルコール、4-メトキシベンジルアルコール、4-メチル-3-ニトロベンジルアルコール、5-メチル-2-ニトロベンジルアルコール、*DL*- $\alpha$ -ヒドロキシエチルベンゼン、*o*-(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、*p*-(トリフルオロメチル)ベンジルアルコール、*p*-アミノフェネチルアルコール、*p*-ヒドロキシフェニルエタノール、*p*-メチルベンジルアルコール及び*S*-フェネチルアルコール等のアルコール；4-メチルフェノール、4-エチルフェノール及び4-プロピルフェノール等のフェノール；グリセリンエステル、ソルビタンエステル、メトキシ酢酸、エトキシ酢酸、3-エトキシプロピオン酸及びアラニンエチルエステル等のエステル；ポリエチレングリコール、ポリプロピレング

リコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコールアルケニルエーテル、アルキルポリエチレングリコール、アルキルポリエチレングリコールアルキルエーテル、アルキルポリエチレングリコールアルケニルエーテル、アルケニルポリエチレングリコール、アルケニルポリエチレングリコールアルキルエーテル、アルケニルポリエチレングリコールアルケニルエーテル、ポリプロピレングリコールアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールアルケニルエーテル、アルキルポリプロピレングリコール、アルキルポリプロピレングリコールアルキルエーテル、アルキルポリプロピレングリコールアルケニルエーテル、アルケニルポリプロピレングリコール、アルケニルポリプロピレングリコールアルキルエーテル及びアルケニルポリプロピレングリコールアルケニルエーテル等のエーテル；アルギン酸、ペクチン酸、カルボキシメチルセルロース、カードラン及びプルラン等の多糖類；グリシンアンモニウム塩及びグリシンナトリウム塩等のアミノ酸塩；ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリシン、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸、ポリフマル酸、ポリ（p-スチレンカルボン酸）、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、アミノポリアクリルアミド、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリアミド酸アンモニウム塩、ポリアミド酸ナトリウム塩及びポリグリオキシル酸等のポリカルボン酸及びその塩；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリアクロレイン等のビニル系ポリマ；メチルタウリン酸アンモニウム塩、メチルタウリン酸ナトリウム塩、硫酸メチルナトリウム塩、硫酸エチルアンモニウム塩、硫酸ブチルアンモニウム塩、ビニルスルホン酸ナトリウム塩、1-アリルスルホン酸ナトリウム塩、2-アリルスルホン酸ナトリウム塩、メトキシメチルスルホン酸ナトリウム塩、エトキシメチルスルホン酸アンモニウム塩、3-エトキシプロピルスルホン酸ナトリウム塩、メトキシメチルスルホン酸ナトリウム塩、エトキシメチルスルホン酸アンモニウム塩、3-エトキシプロピルスルホン酸ナトリウム塩及びスルホコハク酸ナトリウム塩等のスルホン酸及びその塩；アニリン、N, N-ジメチルアニリン及びベンジルアミン等の芳香族アミン；プロピオンアミ

ド、アクリルアミド、メチル尿素、ニコチンアミド、コハク酸アミド、フェニル酢酸アミド、ピリジン-4-カルボキサミド、N, N'-ジベンジル-L-酒石酸アミド及びスルファニルアミド等のアミド；1, 1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）、1, 1'-アゾビス（1-アセトキシ-1-フェニルエタン）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（イソ酪酸）ジメチル、2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）、2-[2-(3, 5-ジブロモピリジル)アゾ]-5-ジメチルアミノ安息香酸、4, 4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、4, 4'-アゾキシアニソール、アゾキシメタン、アゾベンゼン、アゾキシベンゼン、アゾジカルボンアミド、アゾジカルボン酸ジイソプロピル、アゾジカルボン酸ジ-*tert*-ブチル、フェナジン、マラカイトグリーン、メチルオレンジ、コンゴーレッド及びクリスタルバイオレット等のアゾ化合物；並びにモリブデン（VI）酸二ナトリウム二水和物及び七モリブデン（VI）酸六アンモニウム四水和物等のモリブデン化合物等が挙げられる。但し、適用する基体が半導体集積回路用シリコン基板などの場合はアルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物等による汚染は望ましくないため、酸もしくはそのアンモニウム塩が望ましい。基体がガラス基板等である場合はその限りではない。その中でも2-メチル-3-ニトロベンジルアルコール、ポリプロピレングリコール、ポリアスパラギン酸、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリルアミド、メチルタウリン酸ナトリウム塩、ベンジルアミン、ニコチンアミド、スルファニルアミド、コンゴーレッド、七モリブデン（VI）酸六アンモニウム四水和物が高いCMP速度と低いエッチング速度を両立する上で好ましい。

#### 【0020】

本発明を適用する金属膜としては、銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物（以下銅合金という）から選ばれた少なくとも1種を含む積層膜である。

#### 【0021】

酸化剤成分の配合量は、酸化剤、酸化金属溶解剤、第1の保護膜形成剤、第2の保護膜形成剤及び水の総量100gに対して、0.003mol～0.7mol

1とすることが好ましく、 $0.03\text{mol} \sim 0.5\text{mol}$ とすることがより好ましく、 $0.2\text{mol} \sim 0.3\text{mol}$ とすることが特に好ましい。この配合量が $0.003\text{mol}$ 未満では、金属の酸化が不十分でCMP速度が低く、 $0.7\text{mol}$ を超えると、研磨面に荒れが生じる傾向がある。

【0022】

本発明における酸化金属溶解剤成分の配合量は、酸化剤、酸化金属溶解剤、第1の保護膜形成剤、第2の保護膜形成剤及び水の総量 $100\text{g}$ に対して、 $0 \sim 0.005\text{mol}$ とすることが好ましく、 $0.00005\text{mol} \sim 0.0025\text{mol}$ とすることがより好ましく、 $0.0005\text{mol} \sim 0.0015\text{mol}$ とすることが特に好ましい。この配合量が $0.005\text{mol}$ を超えると、エッチングの抑制が困難となる傾向がある。

【0023】

第1の保護膜形成剤の配合量は、酸化剤、酸化金属溶解剤、第1の保護膜形成剤、第2の保護膜形成剤及び水の総量 $100\text{g}$ に対して $0.0001\text{mol} \sim 0.05\text{mol}$ とすることが好ましく $0.0003\text{mol} \sim 0.005\text{mol}$ とすることがより好ましく、 $0.0005\text{mol} \sim 0.0035\text{mol}$ とすることが特に好ましい。この配合量が $0.0001\text{mol}$ 未満では、エッチングの抑制が困難となる傾向があり、 $0.05\text{mol}$ を超えるとCMP速度が低くなってしまう傾向がある。

【0024】

第2の保護膜形成剤の配合量は、酸化剤、酸化金属溶解剤、第1の保護膜形成剤、第2の保護膜形成剤及び水の総量 $100\text{g}$ に対して $0.001 \sim 0.3$ 重量%とすることが好ましく $0.003$ 重量% $\sim 0.1$ 重量%とすることがより好ましく $0.01$ 重量% $\sim 0.08$ 重量%とすることが特に好ましい。この配合量が $0.001$ 重量%未満では、エッチング抑制において第1の保護膜形成剤との併用効果が現れない傾向があり $0.3$ 重量%を超えるとCMP速度が低下してしまう傾向がある。

【0025】

## 【作用】

本発明は、第1の保護膜形成剤のみを用いた研磨液とは異なり、固体砥粒による強い機械的摩擦に頼らなくとも、それよりもはるかに柔らかい研磨パッドとの摩擦によってCMP平坦化が可能である研磨液とそれを用いた研磨方法を提供することができる。

この研磨液においては第1及び第2の保護膜形成剤を併用したことにより、エッチングは抑制するが研磨パッドによる摩擦に対しては金属表面保護膜として機能せずにCMPが進行すると推定される。一般にCMPにおいては研磨傷の発生の度合いは固体砥粒の粒径や粒径分布や形状に依存し、絶縁膜の削れによる膜厚減少（以下エロージョンと記す）や平坦化効果の劣化はやはり固体砥粒の粒径や研磨パッドの物理的性質に依存し、金属膜特に銅膜表面にBTAを処理した場合、金属膜のディッシングは研磨パッドの硬さや研磨液の化学的性質に依存すると考えられる。すなわち、硬い固体砥粒はCMPの進行には必要ではあるが、CMPにおける平坦化効果やCMP面の完全性（研磨傷等の損傷がないこと）を向上させるためには望ましくない。平坦化効果は実際には固体砥粒よりも柔らかい研磨パッドの特性に依存していることが分かる。このことより、本発明では、固体砥粒が無くともCMPの進行を実現させたという点で銅合金のCMP、引いてはそれを用いた埋め込みパターンの形成に対しては極めて望ましいことが分かる。

第1の保護膜形成剤の内、BTAを例として説明すると、銅合金膜表面をBTAを含む液にさらすと銅(Cu)もしくはその酸化物とBTAとの反応により、 $Cu(I)BTA$ 又は $Cu(II)BTA$ の構造を主骨格とするポリマ状錯化合物皮膜を形成すると考えられる。この皮膜はかなり強固で、BTA1重量%を含む金属用研磨液を用いた場合、当該研磨液に固体砥粒が含まれていたとしても、一般にはほとんど研磨されない。又、本発明における第2の金属表面保護膜形成剤を単独で金属用研磨液中で用いた場合、特にエッチング速度の抑制が困難となり、保護効果は十分でない。この様に保護膜形成剤の種類に応じて異なる種類の保護膜が形成されることは従来から知られていたが、本発明で示した第1及び第2の保護膜形成剤の組み合わせであればエッチング速度の抑制とCMP速度維持が



両立でき、しかも固体砥粒による強い摩擦をも不要になる。

【0026】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明する。本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

実施例 1～11、比較例 1～5

《研磨液作製方法》

D L-リンゴ酸（試薬特級）0.15重量部に水70重量部を加えて溶解し、これに第1の保護膜形成剤0.2重量部のメタノール0.8重量部溶液を加えたさらに第2の保護膜形成剤0.05重量部を加えた。最後に過酸化水素水（試薬特級、30%水溶液）33.2重量部を加えて得られたものを金属用研磨液とした。

実施例 1～11 及び比較例 1～5 では、表 1 に記した各種保護膜形成剤を用いた上記金属用研磨液を用いて研磨した。

《研磨条件》

基体：厚さ 1  $\mu$ m の銅膜を形成したシリコン基板

研磨パッド：IC1000（ロデール社製）

研磨圧力：210 g/cm<sup>2</sup>

基体と研磨定盤との相対速度：36 m/min

《研磨品評価項目》

CMP 速度：銅膜の CMP 前後での膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

CMP 速度の評価については下記の基準に基づき評価した。

◎：250 nm/min  $\leq$  CMP 速度

○：100 nm/min  $\leq$  CMP 速度 < 250 nm/min

×：CMP 速度 < 100 nm/min

エッチング速度：攪拌した研磨液への浸漬前後の銅層膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。エッチング速度の評価については下記の基準に基づき評価した。

◎：エッチング速度  $\leq$  1 nm/min

○:  $1 \text{ nm/min} < \text{エッチング速度} \leq 10 \text{ nm/min}$

×:  $10 \text{ nm/min} < \text{エッチング速度}$

又、実際のCMP特性を評価するため、絶縁層中に深さ $0.5 \mu\text{m}$ の溝を形成して公知のスパッタ法によって銅膜を形成して公知の熱処理によって埋め込んだシリコン基板についても基体として用いてCMPを行った。CMP後の基体の目視、光学顕微鏡観察、及び電子顕微鏡観察によりエロージョン及び研磨傷発生の有無を確認した。その結果、エロージョン及び研磨傷の発生は見られなかった。実施例1～11及び比較例1～5における、CMP速度及びエッチング速度の評価結果は表1に示す様であった。

【0027】

【表1】

	第1の保護膜形成剤	2の保護膜形成膜剤	CPS 速 度	エッチング 速 度
実施例1	キュペラゾン	ポリリンゴ酸	◎	○
実施例2	キュペラゾン	ポリアスパラギン酸	○	○
実施例3	キュペラゾン	ポリアクリルアミド	○	◎
実施例4	L-トリプトファン	ポリアクリルアミド	○	◎
実施例5	L-トリプトファン	ポリアクリル酸 アンモニウム	○	◎
実施例6	L-トリプトファン	ポリリンゴ酸	◎	○
実施例7	ベンゾトリアゾール	ポリアクリル酸 アンモニウム	○	◎
実施例8	ベンゾトリアゾール	ポリアクリルアミド	○	◎
実施例9	ナフトトリアゾール	ポリリンゴ酸	○	◎
実施例10	ナフトトリアゾール	2-メチル-3-ニトロ ベンジルアルコール	○	○
実施例11	トリアジンジチオール	ポリアスパラギン酸	○	◎

実施例12 トリアジンジチオール ポリアクリルアミド ○ ◎

比較例 1	キュペラゾン	(なし)	◎	×
比較例 2	L-トリプトファン	(なし)	◎	×
比較例 3	ベンゾトリアゾール	(なし)	×	○
比較例 4	ナフトトリアゾール	(なし)	×	○
比較例 5	トリアジンジチオール	(なし)	×	○

【0028】

【発明の効果】

本発明の金属用研磨液は、エッチング速度を十分に低下させ、高いCMP速度を維持し信頼性の高い埋め込みパターンを形成することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 エッチング速度を十分に低下させ、高いCMP速度を維持し信頼性の高い埋め込みパターンを形成することを可能とする金属用研磨液を提供する。

【解決手段】 金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、第1の保護膜形成剤第2の保護膜形成剤及び水を含む金属用研磨液。

【選択図】 なし

【書類名】 手続補正書  
【提出日】 平成11年 5月24日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【事件の表示】  
    【出願番号】 平成10年特許願第351188号  
【補正をする者】  
    【識別番号】 000004455  
    【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社  
【補正をする者】  
    【識別番号】 000005108  
    【氏名又は名称】 株式会社日立製作所  
【代理人】  
    【識別番号】 100071559  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 若林 邦彦  
    【電話番号】 03-5381-2409  
【発送番号】 025379  
【手続補正 1】  
    【補正対象書類名】 特許願  
    【補正対象項目名】 提出物件の目録  
    【補正方法】 追加  
    【補正の内容】  
        【提出物件の目録】  
        【包括委任状番号】 9701905  
        【包括委任状番号】 9106430

特平 10-351188

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004455]

1. 変更年月日	1993年 7月27日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
氏 名	日立化成工業株式会社

特平 10-351188

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005108]

1. 変更年月日	1990年 8月31日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
氏 名	株式会社日立製作所

